

BEST AVAILABLE COPY**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-095531

(43)Date of publication of application : 08.04.1997

(51)Int.Cl. C08G 63/90
C07D319/12
C08G 63/06
C08G 63/78

(21)Application number : 08-164684

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 25.06.1996

(72)Inventor : OBARA HITOMI
SAWA SEIJI
FUJII YASUHIRO
ITO MASAHIRO
OTA MASAACKI

(30)Priority

Priority number : 07188797 Priority date : 25.07.1995 Priority country : JP

(54) METHOD FOR REMOVING MONOMER FROM POLYLACTIC ACID AND APPARATUS THEREFOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid pellets free from low-molecular components and excellent in moldability by heating an inert gas, air or a mixture thereof, and passing the heated gas through solid polylactic acid pellets to remove gasified low-molecular substances from them.

SOLUTION: This method for removing monomers from a polylactic acid comprises the steps of: crystallizing polylactic acid pellets produced by directly polymerizing lactic acid or polymerizing a lactide through ring opening and removing gasified low-molecular substances from the crystallized solid polylactic acid pellets. The polylactic acid from which the monomer is removed has a molecular weight of 100,000-500,000 and a content of an unreacted lactide of 1.0% or below. In the step of removing gasified low-molecular substances, a monomer removal apparatus consisting of a crystallization section in which the polylactic acid pellets are kept at a temperature of the glass transition point of the pellets to their melting point while they are being fluidized and a reactor in which a hot gas such as an inert gas is passed through the crystallized solid polylactic acid pellets is used. It is suitable that the pellets are cylindrical or marble in shape and have a weight of 1-5g/pellet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3589333

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95531

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/90	N L T		C 0 8 G 63/90	N L T
C 0 7 D 319/12			C 0 7 D 319/12	
C 0 8 G 63/06			C 0 8 G 63/06	
63/78	N L N		63/78	N L N

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-164634

(22) 出願日 平成8年(1996)6月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-188797

(32) 優先日 平7(1995)7月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001983

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 小原 仁実

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 澤 誠治

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 藤井 康宏

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

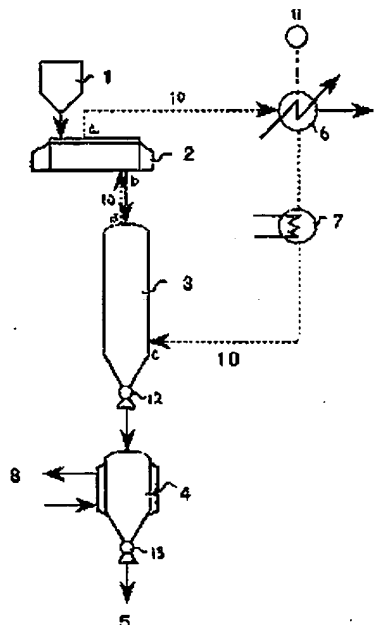
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸の脱モノマー法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 従来、ポリ乳酸ペレット中にはラクチド等の低分子物質が含まれており、これがポリマーのガラス転移点温度および、溶融粘度を低下させ、成形加工性、熱安定性を著しく劣下させていた。

【解決手段】 ポリ乳酸ペレットを原料フィーダー1から結晶化器2に導入して、ポリ乳酸ペレットを先ず結晶化する。結晶化したポリ乳酸ペレットは、ホッパー型リアクター3に送り、ここに加熱された不活性ガスをガス供給口cから導入し、その熱でペレット中の低分子物質、例えばラクチドをガス化し、不活性ガスの流れに乗せて、ガス排気口d→ガス供給口b→結晶化器2→ガス排気口a→コンデンサ6の経路をたどり系外に排出する。脱低分子されたポリ乳酸ペレットは冷却器4で捕捉されて製品となる。



(2)

特開平9-95531

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸を直接重合あるいはラクチドを開環重合して製造したポリ乳酸ペレットを結晶化する工程と、該結晶化した固形のポリ乳酸ペレットより低分子物質をガス化除去する工程とからなることを特徴とするポリ乳酸の脱モノマー法。

【請求項2】 請求項1の方法において、不活性ガスまたは空気またはそれらの混合ガスを加熱し通気させて固形のポリ乳酸ペレットより低分子物質をガス化除去することを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸の脱モノマー法。

【請求項3】 請求項1の方法において除去された低分子物質を捕捉し、重合に供することを特徴とするポリ乳酸の製造法。

【請求項4】 請求項1の方法において脱モノマーされた分子量10～50万、未反応ラクチド1、0%以下のポリ乳酸。

【請求項5】 ポリ乳酸ペレットを流動させながら、ペレットのガラス転移点以上、融点以下の温度に保持する結晶化部と、前記結晶化部で結晶化した固形のポリ乳酸ペレットに不活性ガスまたは空気またはそれらの混合ガスを加熱し通気させる反応器とからなるポリ乳酸の脱モノマー装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸ペレット中の低分子物質、例えばラクチドを除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリ乳酸は生体安全性が高く、しかも分解物である乳酸は生体内で吸収される。このようにポリ乳酸は生体安全性の高い高分子化合物であり、手術用縫合糸、ドラッグデリバリー（徐放性カプセル）、骨折時の補強材など医療用にも用いられ、自然環境下で分解するため分解性プラスチックとしても注目されている。また、一軸、二軸延伸フィルムや繊維、射出成形品などとして種々の用途にも用いられている。

【0003】このようなポリ乳酸の製造法には、乳酸を直接脱水縮合して目的物を得る直接法と、乳酸から一旦環状ラクチド（二量体）を合成し、晶析法などにより精製を行い、ついで開環重合を行う方法がある。ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許第4,057,537号明細書：公開欧州特許出願第261,572号明細書：Polymer Bulletin, 14, 491-495(1985);及びMakromol. Chem., 187, 1511-1528(1986)のような化学文献で種々に記載されている。また、特公昭56-14688号公報には2分子の環状ジエステルを中間体とし、これをオクチル酸錫、ラウリルアルコールを触媒として重合し、ポリ乳酸を製造することが開示されている。このようにして得られたポリ乳酸は、成形加工の工程にお

2

ける取り扱い性を容易にするため、あらかじめ米粒大から豆粒程度の大きさの球状、立方体、円柱状、破砕状等のペレット状の製品とされる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、分子量10万～50万の高分子量のポリ乳酸の融点は175～200℃と高く、従来このようなポリ乳酸の最終重合物を熔融状態で反応器から取り出し、これを融点以上に加熱すると、ポリ乳酸の分解や着色を生じた。さらにこの様な温度においては、多量のラクチドがポリマー中に発生した。これはこの様な温度においてはポリマーとラクチドの平衡がラクチド側に傾くためと思われる。

【0005】これらラクチドや分解物はポリ乳酸ペレットを原料とした射出成形や、紡糸の際に昇華し、ダイスやノズルに付着し、操作のきまたげとなっていた。さらにラクチドや分解物はポリマーのガラス転移点温度および、熔融粘度を低下させ、成形加工性、熱安定性を著しく劣下させていた。

【0006】そのため、ポリ乳酸の脱モノマー法が各種提案されており、例えば特開平3-14829号がある。これにはポリエステルを融点以上、250℃の範囲に保ち、5mmHg以下に減圧することにより、残存モノマーや低分子揮発物を除去する方法が記載されており、さらに融点未満であると未反応モノマーはほとんど揮発しないと記載されている。しかし、この方法は、熔融状態で低分子物質を除去するものであるもので、ポリマーとラクチドの平衡がラクチド側に傾き、ラクチドがポリマー中に再発生する。従って、この方法では低分子物質を除くには限界があった。

【0007】また、特開平5-255488号には、5μ～5mmの個別的粒径を有する低分子量乳酸ポリマーをガラス転移点温度より高く、かつその融点よりも低い温度で加熱することにより、脱水反応による重合により、分子量を増加させる方法が記載されている。しかし、この方法は、実施例によれば操作に240時間を要しており、工業的に実施できるとは考え難い。しかも、この方法は主として医用材料を対象としており、そのため無触媒で分子量を上げることを特徴とし、低分子物質を低減することに主眼がおかれていない。

【0008】そこで、本発明は、分子量を増加させず、固相状態でも未反応モノマーなどの低分子物質などの揮発性不純物を効率良く除去することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題について鋭意研究を行った。その結果、ポリ乳酸ペレットを結晶化してから未反応モノマーや低分子物質などを除去すれば、着色、分解のないポリ乳酸を製造することができるとの知見を得て本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、乳酸を直接重合あるいはラクチドを開環重合して製造したポリ乳酸ペレットを結晶化する工

(3)

特開平9-95531

3

程と、該結晶化した固形のポリ乳酸ペレットより低分子物質をガス化除去する工程とからなることを特徴とする。

【0010】本発明のポリ乳酸ペレットは、乳酸の直接重合による製造あるいはラクチドの開環重合による製造のいずれでも良いが、高分子量のものを得るためにも後者のほうが好ましい。

【0011】ラクチドの開環重合による製造法の場合、重合温度は140～210℃、L-ラクチドのラセミ化、分解着色を押さえるために好ましくは150～180℃で行う。重合により重量平均分子量5万～30万のポリ乳酸が得られる。但し、本明細書中におけるポリ乳酸の重量平均分子量とは、GPCのクロマトグラムにおけるポリマー部分のみの重量平均分子量のことである。

【0012】重合は、1つ以上の縦型反応器で、十分容易に流動可能な状態で行う。縦型反応器は重合の進行に従い、ポリマー粘度が上昇するので、違った粘度に対応する翼を持った複数の反応器で行うのが好ましい。また、連続操作を行うときも滞留時間分布がシャープになり、体積あたりの伝熱面積を大きくするために複数の反応器を直列につなぐ。例えば、はじめに傾斜翼、タービン翼、全面翼等を備えた反応器を用い、低粘度域で触媒を均一に攪拌する。次にヘリカルリボン翼などの高粘度用翼を持った反応器で攪拌する。なお、複数の反応器を用いる場合、各反応温度は必ずしも同じ温度にする必要はない。

【0013】重合に用いる触媒としては、オクチル酸スズなどのスズ系化合物、テトライソプロピルチタネートなどのチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシドなどのジルコニウム系化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物等、いずれも乳酸の重合に従来公知の触媒が挙げられる。また、添加する触媒量によって、最終ポリマーの分子量を調整することもできる。触媒量が少ないほど反応速度は遅くなるが、分子量は高くなる。また、核剤（タルク、クレイ、酸化チタン等）を添加してもよい。

【0014】重合で使用されるラクチドはD-、L-、DL-またはD-、L-の混合物等から選ばれ、ラクトン類、例えばβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトングリコリド、δ-ブチロラクトン等との共重合も可能である。またグリセリンなど多価アルコールにより物性をコントロールすることもできる。重合反応は触媒の種類によって異なるがオクチル酸スズを用いる場合、ラクチド重量に対して0.0001～0.1重量％、好ましくは0.05～0.001重量％の触媒を用い、通常1.0～3.0時間加熱重合する。反応は窒素など不活性ガスまたは空気またはそれらの混合ガス雰囲気または気流中にて行うのが好ましい。

【0015】重合されたポリ乳酸はペレット状に成型される。ペレットの形状としては、粉碎上、角形チップ

4

状、円柱状、マール状など特定の形状の必要はないが、円柱状かマール状が好ましい。そのための装置としては、サンドビック社製ストリップフォーマー、ロータフォーマー、ダブルロールフォーマー、カイザー社製ロータリー式ドロップフォーマー、およびピストン式ドロップフォーマー、三菱化成エンジニアリング製ドラムクーラー、日本ベルディング社製スチールベルトクーラーおよびハイブリッドフォーマーなどが挙げられる。ペレットの大きさに関しては特に指定は無いが、ペレットの装詰めなど製造工程におけるハンドリングおよび二次成形の際のハンドリングを考慮すると、形状に関わらず、ペレットあたり0.1～10g好ましくは1～5gである。

【0016】製造したポリ乳酸ペレットを結晶化する。結晶化に際しては、結晶化熱が発生し所定の温度をオーバーしペレット同士が融着することを防ぐため、流動性の高い状態で行う。結晶化では、機械的または不活性ガスによる流動を行いながら、ジャケットかつ/または加熱された不活性ガスを用い、ガラス転移点以上、融点以下(55～180℃、好ましくは80～120℃)に10分～5時間、好ましくは1～2時間保持する。このような装置としては既存のコンカルドライヤーなどが使用できるが、連続操作を行う場合は例えばホソカワミクロン製トラスディスクやビューラー社製OTWKやOTWGが挙げられる。これらの装置は結晶化させるペレットの分子量、添加剤、構成単位である乳酸の光学純度などによりペレットの融着性が高くなる場合には多段にして使用する。

【0017】次に結晶化したペレット中の低分子物質をガス化除去(脱低分子)する。除去は、ジャケットかつ/または加熱された不活性ガスまたは空気またはそれらの混合ガスを用い、ガラス転移点以上、融点以下(100～180℃、好ましくは120～140℃)に10～100時間、好ましくは20～50時間保持する。ここでの保持時間は除去しようとする低分子物質の量及び真空度または不活性ガス等の通気量、温度などによって変わる。除去するための装置は、連続的に操作する場合は中空円筒状の反応器が用いられ、加熱された不活性ガス等を下部より上部に通気し、ペレットは上部より仕込む。

【0018】なお、結晶化と脱低分子の操作の区分は必ずしも明確ではなく、結晶化装置のみを用い温度や反応時間を操作することにより、脱低分子も行うことができる。結晶化装置と脱低分子装置はペレットを流動させる能力の違いによる。すなわち、結晶化装置は結晶加熱による融着を防ぐため、高い流動性が必要である。しかし、工業的製造を前提とした装置の場合、高い流動性を必要とするのは結晶化工程のみであり、脱低分子工程は簡素な中空円筒型リアクターとするのが得策である。

【0019】脱低分子されたペレットは、例えば中空円

(4)

特開平9-95531

5

筒型の冷却器を通過させることにより、ガラス転移点温度以下に冷却され取り出される。この冷却器としては例えば機械的にベレットを流動させるホソカワミクロンのトラスディスクを使用することができる。脱低分子された本発明のポリ乳酸は重量平均分子量10～50万、未反応ラクチド1.0%以下の性質を有する。

【0020】なお、本発明で除去される低分子物質は、主として未反応のラクチドである。除去されたラクチドは、冷却コンデンサー、サイクロン、フィルター、乳酸または熔融ラクチドのスクラバーなどにより回収され、再び原料として使われる。コンデンサーを用いる場合は、ラクチドを冷却固化し捕捉するか、液状で捕捉するかが考えられるが、液状で捕捉する方が連続操作上好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の方法を実施する装置の一例を図面に基づいて説明する。図1が脱モノマー装置の一例で、図中1が原料フィーダーで、中空円筒体のタンクからなり、上下部に開口があり、下部開口に開閉弁を設けている（図示せず）。

【0022】原料フィーダー1の下部には結晶化器2が接続されている。結晶化器2は、中空直方体のタンクからなり、上部にガス排気口a、下部にガス供給口bを有しており、後述する脱低分子操作を行うためのホッパー型リアクター3を経由して加熱された不活性ガスが流動する。この不活性ガス、例えば窒素ガスの流動により、結晶化器2内はポリ乳酸ベレットのガラス転移点以上、融点以下（55～180℃）に保持される。なお、ガス供給口bは結晶化したベレットをホッパー型リアクター3に送るための供給口も兼用している。すなわち、ベレットは重力の作用で供給口から落下し、不活性ガスのみがガス供給口より供給される。

【0023】3のホッパー型リアクターは、中空円筒状の反応器で、結晶化器2と同様にガス供給口c、ガス排気口dを有しており、加熱された不活性ガスが流動する。この不活性ガスは、ガス源11からコンデンサ6、ヒーター7を経由してホッパー型リアクター3のガス供給口cより流入するようになっており、ヒーター7で所定温度まで加熱される。なお、不活性ガスの流動経路10を図の破線で示しており、不活性ガスは、ガス源11→コンデンサ6→ヒーター7→ガス供給口c→ホッパー型リアクター3→ガス排気口d→ガス供給口b→結晶化器2→ガス排気口a→コンデンサ6の経路をたどり系外に排出される。コンデンサ6では、ガス排気口aより排出されたガス化された低分子を含む不活性ガスを冷却し、低分子を液化または固化し、系外へ取り出す。不活性ガスは、再びヒーター7で加熱され、循環使用されるが、系外へ漏れ出た分をガス源11より新たに加える。

【0024】なお、ガス排気口dは結晶化したベレットの供給口も兼用する。また、リアクター3の下部には制

6

御弁12も設けられている。

【0025】ホッパー型リアクター3の下部には、中空円筒型の冷却器4が接続されており、リアクター3で脱モノマーされたポリ乳酸ベレットを固化して、製品5として取り出す。なお、冷却器4は、容器周囲に冷却水8を循環させて容器自体を冷却している。また、冷却器4の下部には制御弁13も設けられている。

【0026】以上の構成で、ポリ乳酸ベレットの脱モノマーは次の様に行う。まず、ポリ乳酸ベレットを原料フィーダー1に供給し、下部開口の開閉弁を開け連続的に結晶化器2にポリ乳酸ベレットを導入する。結晶化器2では、ガス供給口bより加熱された不活性ガスが流動し、その熱によりポリ乳酸ベレットが結晶化される。結晶化されたポリ乳酸ベレットはホッパー型リアクター3に送られる。このときホッパー型リアクター3の制御弁12は閉じられており、結晶化ベレットが一定時間リアクター3内に保持される。リアクター3内にも加熱された不活性ガスが導入されているので、その熱でポリ乳酸ベレットは熔融し、低分子成分、例えばラクチドのみがガス化除去される。ガス化除去した低分子成分は不活性ガスの流れに乗って、ガス排気口d→ガス供給口b→結晶化器2→ガス排気口a→コンデンサ6の経路をたどり系外に排出される。ここで、ガス化除去した低分子成分はコンデンサ6で冷却されて、液化排出される（図の矢印9）。この液化排出された低分子成分は、主にラクチドであるので重合に再利用できる。

【0027】リアクター3内で所定時間の処理が済めば、低分子成分が除去されたポリ乳酸ベレットは冷却器4に導入される。冷却器4内で室温近くまで冷却されたポリ乳酸ベレットは、制御弁13より製品5として取り出される。以上の操作は連続的に行われる。すなわち原料フィーダー1より連続的に供給され、制御弁13から連続的に取り出される。なお、ここでいう処理時間とは、容器内での平均滞留時間をさす。

【0028】なお、以上の説明では結晶化器2およびホッパー型リアクター3の加熱は、不活性ガスの追気により行っていたが、これに限定されず、個々の容器にヒータ等を設置し個別に加熱してもよい。更に、ホッパー型リアクター3を用いず、結晶化器2で結晶化、脱低分子までの工程を一括して行ってもよい。

【0029】

【実施例】本発明の方法を以下の実験により確かめた。

【実験例1】

（原料）自社製ラクチド50kgを神鋼バンテック製ログホーン翼を持つ50リットル型反応器に仕込み、撹拌機は60rpmで回転させ、110℃で溶解後、オクチル酸スズ10ppmを添加して、160℃で47時間反応させた。この時のポリ乳酸の重量平均分子量は19.3万、ガラス転移点は40.1℃、残存ラクチドは12%であった。このポリ乳酸を三菱化成エンジニアリング製

(5)

特開平9-95531

7

8

ドラムクーラ(DC450)を使用し、 $4 \times 4 \times 1$ mmの角形ペレットとした。

【0030】(脱モノマー)結晶化及び脱低分子器としてホソカワミクロン製、トラスディスク(12-3型)

(伝熱面積: 1.9 m^2)を使い、これにペレット20 kgを仕込み、 140°C の窒素を200 NL/minを36時間通気した。ディスクの回転数は30 rpmであった。残存ラクチドは970 ppm。ガラス転移点温度は60.5 $^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量は15.6万、MFRは4.18であった。

【0031】[実験例2]

(原料)自社製ラクチド50 kgを伸銅パンテック製ログホーン翼を持つ50/縦型反応器に仕込み、攪拌機は60 rpmで回転させ、 110°C で溶解後、オクチル酸スズ10 ppmを添加して、 160°C で47時間反応させた。この時のポリ乳酸の重量平均分子量は19.3万。ガラス転移点は40.1 $^\circ\text{C}$ 、残存ラクチドは12%であった。このポリ乳酸を三菱化成エンジニアリング製ドラムクーラ(DC450)を使用し、 $4 \times 4 \times 1$ mmの角形ペレットとした。

【0032】(脱モノマー)結晶化器としてホソカワミクロン製、トラスディスク(12-3型)(伝熱面積: 1.9 m^2)を使い、これの出口側に内径35 cm、長さ230 cmの中空円筒形のホッパー型リアクターをつなぎ、さらに内径35 cm、長さ100 cmの中空円筒*

<分子量の測定: GPC測定>

(株)島津製作所製 検出器: RID-6A

ポンプ: LC-9A

カラムオープン: CTG-6A

カラム: Shim-pack GPC-801C, -804C, -806C, -8025C を直列

分析条件 溶媒: クロロフォルム

流速: 1 ml/min

サンプル量: 200 μl

(サンプル0.5g/100%をクロロフォルムに溶かした。)

カラム温度: 40°C

<残存ラクチドの測定>試料をアセトニトリルに一量 ※ 件で測定し、絶対検査法で算出した。

夜、浸漬し、抽出液を液体クロマトグラフにより下記条※ 【0037】

(株)島津製作所製 検出器: SPD-6AV (UV: 210nm)

ポンプ: LC-9A

カラムオープン: CTG-6A

カラム: Asahipac GF-7MHQ(7.6mmID, 300mmL)

分析条件 溶媒: アセトニトリル

流速: 0.6 ml/min

サンプル量: 10 μl

<ガラス転移点温度の測定>JIS K7121に従い
中間点ガラス転移点温度とした。

【0038】<MFR(メルトフローレート)の測定>

JIS K7120に従って測定した。

【0039】

*形のホッパー型冷却器をつないだ。2.5 kWの電熱器を2つを用い、窒素を200 NL/minを 140°C に加熱し、ホッパー型リアクターの下部より通気し、さらに結晶化器に通気した。結晶化器のディスクの回転数は30 rpmであった。結晶化器入口よりフィーダーによりペレットを5 kg/hで連続的に供給した。冷却器は冷却水により 30°C 以下に冷却されていた。

【0033】除去されたラクチドは、伝熱面積 3 m^2 のカーベイト製コンデンサーで捕捉した。捕捉されたラクチドは液状であり、重合に再び供されたが特に品質に問題はなかった。なお、このときのコンデンサーの冷却温度は 100°C であった。さらに窒素は循環して使用した。

【0034】処理されたポリ乳酸ペレットは、残存ラクチドは850 ppm。ガラス転移点温度は61.5 $^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量は16.6万、MFRは4.20であった。

【0035】[実験例3] 実験例2と同様の操作で、コンデンサーの温度を 20°C まで下げ、コンデンサー内でラクチドを固化させた。同様に窒素は循環して使用した。製品の物性は実験例2と同じであったが、固化したラクチドを溶融するためコンデンサー温度を 120°C に昇温する必要があった。

【0036】なお、実験例の分析条件は下記の通りである。

50 性に優れている。

(5)

特開平9-95531

9

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実施する装置の概略図

【符号の説明】

1：原料フィーダー

2：結晶化器 *

* 3：ホッパー型リアクター

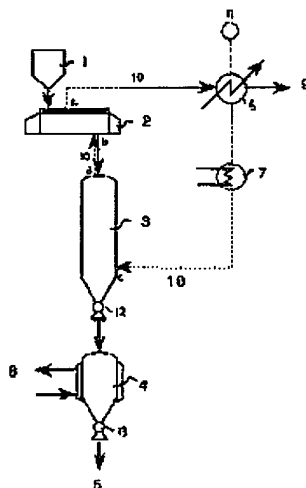
4：冷却器

6：コンデンサー

7：ヒーター

10：不活性ガスの流動経路

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正博

京都市中京区西ノ京薬原町1番地 株式会社
社島津製作所三条工場内

(72)発明者 大田 昌昭

京都市中京区西ノ京薬原町1番地 株式会社
社島津製作所三条工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.